

## PRODUCTION OF COPOLYAMIDE BASED ON HEXAMETHYLENEDIAMINE, ADIPIC ACID, OTHER SHORT CHAIN DICARBOXYLIC ACID AS ARBITRARY COMPONENT AND AT LEAST ONE DIMER ACID

**Publication number:** JP63023927 (A)

**Publication date:** 1988-02-01

**Inventor(s):** JIYAN KOKAARU; JIYAN GORETSUTOO +

**Applicant(s):** RHONE POULENC CHIMIE +

**Classification:**

- international: C08G69/28; C08G69/34; C08G69/00; (IPC1-7): C08G69/28

- European: C08G69/28; C08G69/34

**Application number:** JP19870167137 19870706

**Priority number(s):** FR19860010136 19860708

**Also published as:**

JP2006772 (B)

JP1581858 (C)

EP0252860 (A1)

EP0252860 (B1)

US5001218 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 63023927 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0252860 (A1)**

L'invention concerne un procédé de préparation de copolyamides homogènes à partir d'hexaméthylénediamine, d'acide adipique pris seul ou en mélange avec au moins un autre diacide carboxylique à chaîne courte et d'un dimère d'acide gras. Conformément à ce procédé, on prépare dans un premier temps un prépolymère à partir du (ou des) diacide(s) court(s) et d'hexaméthylénediamine en excès en présence d'un catalyseur consistant soit dans un oxyacide minéral ou organique fort, soit dans un sel alcalin ou alcalino-terreux dérivé de cet acide ; puis dans un deuxième temps on fait réagir le prépolymère obtenu avec le dimère d'acide gras. Ces copolyamides ont des applications diverses dans les industries des matières plastiques ou du textile.

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-23927

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 69/28

識別記号

N S H

庁内整理番号

7142-4J

③公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

④発明の名称 ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、随意成分としての他の短鎖ジカルボン酸少くとも1種および二量体酸を基材とするコポリアミドの製造方法

⑪特願 昭62-167137

⑫出願 昭62(1987)7月6日

優先権主張 ⑬1986年7月8日⑭フランス(FR)⑮86/10136

⑯発明者 ジヤン・コカール フランス国クラポンヌ、グルジウー・ラ・バレンヌ、ルート・デュ・クレスト(番地なし)

⑯発明者 ジヤン・ゴレットー フランス国エキユリ、シュマン・デ・ムイユ、24

⑰出願人 ローヌープーラン・シ フランス国92408クールブボワ、ケ・ポール・ドゥーメ、  
ミ 25

⑲代理人 弁理士 倉内 基弘 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、随意成分としての他の短鎖ジカルボン酸少くとも1種および二量体酸を基材とするコポリアミドの製造方法

シ酸にして数個の酸基があるとき、該基の少くとも一つが25℃での水中4を越えないイオン化定数pK<sub>a</sub>を有する酸(以下化合物αと称す)又は該有機オキシ酸のアルカリ金属ないしアルカリ土類金属塩(以下化合物βと称す)のいずれかよりなる触媒との混合物或は、

(II) 前記短鎖ジカルボン酸とヘキサメチレンジアミンとの化学量論的塩と、遊離ヘキサメチレンジアミンと、前記触媒との混合物を反応させることにより、アミノ末端基を有するプレポリマーを調製し、但しこの最初の工程(以下工程(A)と称す)は、オートクレーブタイプの密閉系内で水の蒸留を行なわずに下記条件すなわち、反応混合物中に当初水が存在するとき、その量を、該水と反応体との総量に対し4.5%以下とし、また出発混合物を、加熱により、200~250℃範囲の温度に漸次高め、そしてまた、この温度で大気圧より高い自生圧下、該反応混合物を、次工程(以下工程(B)と称す)の最初に相当するアミド化の化学平衡状態に到達させるに十分な期間反応させると

## 2. 特許請求の範囲

1. ヘキサメチレンジアミン、短鎖ジカルボン酸および脂肪酸二量体を出発物質とし、存在する酸類の総重量に対する短鎖ジカルボン酸の量を5.0~9.9モル%範囲として、融点が高くしかも可撓性良好な均質コポリアミドを製造するに際し、  
(A) 最初の工程として、該工程の初めに、随意水を存在させ、

(I) アジピン酸と、随意成分としての他の飽和脂環式若しくは芳香族タイプ短鎖ジカルボン酸少くとも1種と、ヘキサメチレンジアミンと、無機オキシ酸若しくは、カルボン酸以外の有機オキ

いう条件で実施されるものとし、そして

(b) 次工程として、得られたプレポリマーを、反応混合物に漸次加えられる脂肪酸二量体と反応させるが、

該反応は200～280℃範囲の温度で自生圧下実施され、而して該自生圧は、前記二量体酸を加えるあいだ、プレポリマー形成圧力に等しい(ケースa)か、該形成圧力より高い(ケースb)か或るいはプレポリマー形成圧力から大気圧へと漸次低下(ケースc)し、また二量体酸を加えたあと、漸次低下して大気圧でありうる値になる(前記ケースaおよびb)か、それより低い(ケースa、bおよびc)か或は大気圧に等しいままであり(ケースc)、

前記二量体酸を加えたあと期間所望なら水を確実に蒸留させ、

該酸の添加後、

工程(a)の反応 体の重量	+	二量体酸の 重量		
工程(a)の反応 体の重量	+	二量体酸 の重量	+	残留水 の重量

2. 工程(a)および(b)を順次実施するが、工程(a)の初め反応混合物中に水が存在するとき、その水の量を45%を上回らないようにすることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 用いられる短鎖酸が、アシビン酸単独か或は、該酸と、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸およびテレフタル酸よりなる群から選ばれる他のジカルボン酸少くとも1種との混合物よりなり、而して該混合物中のアシビン酸の割合が少くとも70モル%であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項又は2項記載の方法。

4. 用いられる二量体酸が、炭素原子1～6～20個の單量体脂肪酸80～100重量%と炭素原子8～15個および(又は)炭素原子21～24個の单量体脂肪酸20～0重量%よりなる化合物の重合および分別によつて取得され、そして前記二量体酸が、94重量%を上回る二官能価酸部分と、1重量%未満の一官能価酸部分と、5重量%未満の官能価3以上の酸部分を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1～3項のいずれか一

と定義される比 $r_1$ が、二量体酸を加えるあいだ必要に応じ蒸留で水を除去することにより0.915～1範囲となるようにし、

二量体酸が、その導入完了時から所要粘度のコボリアミドを生成するに十分な期間反応せしめられ、そして各種成分の割合は、

短鎖ジカルボン酸と二量体酸との総量に対する短鎖酸の量が50～99モル%範囲であり、

工程(a),(b)で用いられるヘキサメチレンジアミンモル数の、短鎖酸と二量体酸との総モル数に対する比 $r_2$ が1に等しいか或は随意この化学量論的量より高い値に等しく而して該 $r_2$ は、反応体混合物中に過剰のヘキサメチレンジアミンが導入されることにより、工程(b)で生じうる、圧力解放時の該ヘキサメチレンジアミン減量を補いうるよう定められ、また

工程(a)、(b)で用いられる遊離ヘキサメチレンジアミンモル数の、二量体酸モル数に対する比 $r_3$ が、前記 $r_2$ に関して示した値となる

如きものとする、ことを特徴とする方法。

#### 項記載の方法。

5. 用いられる二量体酸が、炭素原子1～8個の单量体脂肪酸の接触重合を給源とする水素化組成物の分別により取得される種よりなる、特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 用いられる触媒(4)が、亜硫酸、硫酸、次亜りん酸、亜りん酸、オルトリん酸又はピロりん酸の如き無機オキシ酸並びに、

式 $R_1-SO_2H$ (I)の有機スルホン酸(ここで $R_1$ は炭素原子1～6個の直鎖若しくは枝分れアルキル基、炭素原子1～3個のアルキル基1～3個で随意置換されるフェニル基、ベンゼン環が炭素原子1～3個のアルキル基1～3個で随意置換され且つアルキル部分が炭素原子1～3個であるフェニルアルキル基又は、炭素原子1～3個のアルキル基1～4個で随意置換されるナフチル基を意味する)、

式 $R_2-P(O)(OH)_2$ (II)の有機ホスホン酸(ここで $R_2$ は、 $R_1$ に関し既述したと同じ定義をもつアルキル基、フェニル基又はフェニルアルキル

基を意味する)、

式 R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>-P(=O)(OH) の有機ホスフイン酸(ここで R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は同じか又は別異にして各々、炭素原子 1 ~ 3 個の直鎖アルキル基並びに、R<sub>1</sub> に関し既述したと同じ定義をもつフェニル基又はフェニルアルキル基を意味する)、および

式 H-P(=O)(OH) の有機亜ホスホン酸(ここで R<sub>1</sub> は炭素原子 1 ~ 4 個(枝分れ部分は除外)の直鎖若しくは枝分れアルキル基並びに、

R<sub>1</sub> に関し既述したと同じ定義をもつフェニル基又はフェニルアルキル基を意味する)

よりなることを特徴とする、特許請求の範囲第 1 ~ 5 項いずれか一項記載の方法。

7. 用いられる酸(例)が、次亜りん酸、亜りん酸、オルトリん酸、ビロリん酸、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、ジメチルホスフイン酸、ジフェニルホスフイン酸、メチルフェニルホスフイン酸、ジベンジルホスフイン酸、メチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸又はベンジル亜ホスホン酸の群に属するりん誘

に対する短鎖ジ酸の量を 5.0 ~ 9.9 モル%範囲として、融点が高くしかも可撓性良好な均質コボリアミドを製造する方法に関する。

ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸および二量体酸を基剤とするこの種のコボリアミドは、本出願人の所有にかかる仏国特許第 2,459,810 号に既述されている。上記均質コボリアミドは、溶融状態では单一相また固体状態では单一非晶質相を形成するコポリマーを意味するものとし、これは例えば、りんタンクステン酸による固定で、存在しうる分散相全てを示す電子顕微鏡の走査により調べることができる。

更に、この均質性を調べるために簡単な方法は、その融点を少くとも 1.0 ℃ 上回る温度で加熱したときの約 0.2 ~ 0.5 cm 厚の溶融体の透明度と、この溶融体を、例えば周囲温度の水に浸漬することにより迅速冷却して取得される小径ロッドないしフィルムの透明度を観察することによる。無条件に透明なロッドないしフィルムはポリマーが完全に均質であることを示している。フ

導酸よりなることを特徴とする、特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

8. 用いられる触媒(例)が、特許請求の範囲第 6 項で言及せる酸から誘導されたナトリウムないしカリウム塩よりなり、好ましくは特許請求の範囲第 7 項記載のりん誘導酸から得られるナトリウムないしカリウム塩よりなることを特徴とする、特許請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれか一項記載の方法。

9. 最終コボリアミドに対する重量%として表わされる強酸(例)若しくは塩(例)の割合が通常 0.01 ~ 1%好ましくは 0.01 ~ 0.5%であることを特徴とする、特許請求の範囲第 6 ~ 8 項のいずれか一項記載の方法。

#### 5. 発明の詳細な説明

本発明は、アジピン酸単独又は該酸と、他の短鎖ジカルボン酸少くとも 1 種および脂肪酸二量体との混合物とヘキサメチレンジアミンを出発物質とし、存在する酸類(短鎖ジ酸十二量体酸)の総重量に

イルムがより厚く或は冷却がより緩徐であつた場合、半透明帯域は或る程度の結晶化を示し得、織又は目の如き混在物の入つた白色フィルムは主要な不均質性の徵候である。懸案のコポリマーが良好な透明性に加え、容易に再現しうる。熱機械的性質を有するという事実は上記均質性によつて強調される。良好な可撓性を有するコボリアミドは、曲げ弾性率が、ポリヘキサメチレンジペート(ナイロン 6,6)又はポリカブロクタム(ナイロン 6)の如き慣用ボリアミドより有意に低く例えばポリウニデンカントアミド(ナイロン 11)の如き軟質と認められるボリアミドと同程度かそれより低いコボリアミドを意味するものとする。

この従来法タイプのコボリアミドにおける結晶化度とそれゆえに高い融点および良好な熱機械的性質の達成能力は本質上、ヘキサメチレンジアミン分子の一部分と短鎖分子(アジピン酸)との結合から誘導されるセグメントの基によつてもたらされる。また、可撓性と良好な弾性を有しうることも実質上、ヘキサメチレンジアミン分子の他部

分と脂肪酸二量体分子との縮合から誘導されるセグメントの基に依存する。存在する酸類の総量に対する短鎖酸の量を50～99モル%範囲で変えることにより、融点が多少高く可撓性の増減するコポリアミドが得られることは自明である。短鎖酸の量が70～90モル%範囲であるコポリアミドは、融点が高くしかも可撓性がすぐれているので特に有利である。

このような均質コポリアミドを製造することができるいくつかの特定方法も上記仮国特許に記されている。その一つの方法では下記工程が実施される：

1 アジビン酸、二量体酸およびヘキサメチレンジアミンの混合物又はこれらの対応塩から不均質媒体でプレポリマーを調製する。而して、この出発混合物の成分量は、全酸類に対するアジビン酸量が50～99モル%範囲であり、アミノ基とカルボキシル基の含有量は絶対値として5%以上の差がない。重合反応は、出発混合物を、13～2.5 MPa の水蒸気圧で30分～数時間にわたり

と漸次一様な態様でもたらすことがある。

2 次いで、13～2.5 MPa の水蒸気圧下265～290℃範囲の温度で10～2時間均質化工程を実施する。

3 最後に、十分でない反応体を常法で漸次加え、そして大気圧以下の圧力下260～290℃で30分～数時間重縮合を行ない所期コポリアミドを得る。

三つ目の方法では、アジビン酸、二量体酸およびヘキサメチレンジアミンの混合物から均質媒体中150～300℃の温度でコポリマーを直接製造する。而して、全酸類に対するアジビン酸量は50～99モル%範囲であり、アミノ基とカルボキシル基の含有量は、絶対値として5%以上の差がなく、媒体は、上記出発化合物3種の混合物又はその対応塩並びに(あるいは)アジビン酸とヘキサメチレンジアミンおよび二量体酸とヘキサメチレンジアミンのオリゴマー(分子量5000以下)の溶剤にしてアミド化反応体および反応に対し不活性な溶剤を用いることによつて均質化され

漸次一様に加熱して270℃にまで高めることにある。それにより、次工程(2)の開始時に相当する化学的平衡状態が達成される。

2 次いで、13～2.5 MPa の水蒸気圧下270～290℃範囲の温度で4.5～5時間均質化工程を実施する。その間、アミド化反応の平衡状態は変わらない。

3 最後に、かくして得られた均質プレポリマーを大気圧以下の圧力下260～290℃で30分～数時間重縮合反応に付して所期コポリアミドに転化させる。

別の方法では下記工程が実施される：

1 アジビン酸、二量体酸およびヘキサメチレンジアミンの混合物又はこれらの対応塩から不均質媒体でプレポリマーを調製する。而して、この出発混合物成分の量は、全酸類に対するアジビン酸量が50～99モル%範囲であり、アミノ基とカルボキシル基の含有量は絶対値として5%以上の差がない。この初期反応は、出発混合物を、30分～数時間にわたり次工程(2)の初めに對応する温度へ

る。

この技術分野で研究を続けた結果、本発明者等は、工業用反応器の占有時間を過度に長びかせしかもニボリアミドを或る程度早期達成させる高温での中間均質化工程の使用を排し、また付加的回収問題を生ぜしめる有機溶剤の使用を排した方法により均質コポリアミドを製造しうるとわかつた。

更に特定するに、本発明は、ヘキサメチレンジアミン、短鎖ジカルボン酸および脂肪酸二量体を出発物質とし、存在する酸類の全重量に対する短鎖ジカルボン酸の量を50～99モル%範囲として、融点が高くしかも可撓性良好な均質コポリアミドを製造するに際し、

(A) 最初の工程として、該工程の初めに、随意水を存在させ、

(I) アジビン酸と、随意成分としての他の飽和脂環式若しくは芳香族タイプ短鎖カルボン酸少くとも1種と、ヘキサメチレンジアミンと、無機オキシ酸若しくは、カルボン酸以外の有機オキシ酸にして数個の酸基があるとき、該基の少くとも一

つが25℃での水中4を越えないイオン化定数pKaを有する酸(以下化合物αと称す)又は該有機オキシン酸のアルカリ金属ないしアルカリ土類金属塩(以下化合物βと称す)のいずれかよりなる触媒との混合物或は、

(ii) 前記短鎖ジカルボン酸とヘキサメチレンジアミンとの化学量論的量と遊離ヘキサメチレンジアミンと前記触媒との混合物を反応させることにより、アミノ末端基を有するプレポリマーを調製し、但しこの最初の工程(以下工程(A)と称す)は、オートクレーブタイプの密閉系内で水の蒸留を行なわずに下記条件すなわち、反応混合物中に当初水が存在するとき、その量を、該水と反応体との総量に対し45%以下とし、また出発混合物を、加熱により、200~250℃範囲の温度に漸次高め、そしてまた、この温度で大気圧より高い自生圧下、該反応混合物を、次工程(以下工程(B)と称す)の初めに相当するアミド化の化学平衡状態に到達させるに十分な期間反応させるという条件で実施されるものとし、そして

と定義される比 $r_1$ が、二量体酸を加えるあいだ必要に応じ蒸留で水を除去することにより0.915~1範囲となるようにし、

二量体酸が、その導入完了時から、所要粘度のコボリアミドを生成するに十分な期間反応せしめられ、

そして各種成分の割合は、

短鎖ジカルボン酸と二量体酸との総量に対する短鎖酸の量が50~99モル%範囲であり、工程(a)、(i)で用いられるヘキサメチレンジアミンモル数の、短鎖酸と二量体酸との総モル数に対する比 $r_2$ が1に等しいか或は隨意この化学量論的量より高い値に等しく而して該 $r_2$ は、反応体混合物中に過剰のヘキサメチレンジアミンが導入されることにより、工程(b)で生じうる、圧力解放時の該ヘキサメチレンジアミン減量を補うるよう定められ、また

工程(a)、(iii)で用いられる遊離ヘキサメチレンジアミンモル数の、二量体酸モル数に対する比 $r_3$ が、

前記 $r_2$ に関する示した値となる

(B) 次工程として、得られたプレポリマーを、反応混合物に漸次加えられる脂肪酸二量体と反応させるが、

該反応は200~280℃範囲の温度で自生圧下実施され、而して該自生圧は、前記二量体酸を加えるあいだ、プレポリマー形成圧力に等しい(ケースa)か、該形成圧力より高い(ケースb)か或はプレポリマー形成圧力から大気圧へと漸次低下(ケースc)し、また二量体酸を加えたあと、漸次低下して大気圧でありうる値になる(前記ケースaおよびb)か、それより低い(ケースa、bおよびc)か或は大気圧に等しいままである(ケースc)、

前記二量体酸を加えたあとの期間所望なら水を確実に蒸留させ、

該酸の添加後、

工程(a)の反応体 の重量	+	二量体酸の 重量
工程(a)の反応 体の重量	+	二量体酸 の重量

如きものとする、ことを特徴とする方法に関する。

本発明に従つた好ましい方法は、上記工程(a)および(b)を順次行なう際、工程(a)の初め反応混合物に水を存在させ、しかも当初存在する水の量が既述の如く45%を越えないようにすることである。

本明細書中、圧力は常に絶対圧である。

「反応混合物に当初存在する水」は、反応体に加えて工程(a)の反応混合物に初期導入される水と、更にふさわしければ、液形で用いられる反応体の溶剤用水を意味する。この場合、用語「反応体」は短鎖ジ酸、ヘキサメチレンジアミンおよび触媒を含み、特記せぬ限り、これら物質は乾燥状態である。

「残留水」は、二量体酸の添加終了時までに水が全く留去されていないとき工程(a)の初めに存在する水の量を意味し、また二量体酸を加えるあいだ水が留去される場合は初期存在する水の量から、二量体酸添加終了時までに留去した水の量を差し引いた残りの量を意味する。

工程(a)が、この工程の初めに水を存在させずに

実施されるとき、水の蒸留が生ずることなく二量体酸の添加期間が経過し、残留水はなく、前記 $r_1$ 比が1に等しいことは明らかである。二量体酸の添加終了時までに留去した水の量が、工程(a)の初めに存在する水の量に相当するときも、前記 $r_1$ 比は1に等しい。

用語「所要粘度のコポリアミド」は、簡便な態様で射出成形ないし押出成形されうるに十分高い溶融粘度を有するコポリアミドと定義される。更に詳述すれば、それは少くとも1500ボイズ好みしくは3000～6000ボイズの溶融粘度(測定条件については後述)を有するコポリアミドと定義される。

先に言及せるヘキサメチレンジアミン減量という主題については、該減量は、例えば使用装置が蒸留塔を含まないときに生じ得、而してかかる状況下、装置および装入材料が所定のものである場合、各操作で連行されるヘキサメチレンジアミンの量を調べ且つまた、それゆえに生ずるこの反応体の余剰量にして、反応するアミノ基とカルボキ

の混合物中アジピン酸の割合は通常少くとも70モル%を占める。

前記仏国特許で用いられる均質化工程のあいだ、この時点ではもはやアミド化反応しないアミノ基とカルボキシル基が、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとのブロックオリゴマー中および(又は)二量体酸とヘキサメチレンジアミンとのオリゴマー中に破断を形成すべく用いられ、その結果均質ランダムブレボリマーが形成すると考えられる。本発明に従つた方法では、工程(a)で得られるブレボリマーが均質な予備形成ポリヘキサメチレンアミド構造の形状をなすと考えられ、しかも該均質性は驚くべきことに、後続の二量体酸添加によつても変わらない。しかしながら、二量体酸とヘキサメチレンジアミンとのオリゴマーは予備形成ポリヘキサメチレンアミドのそれとは不相容である。

用いられる二量体酸は、炭素原子16～20個の单量体脂肪酸80～100重量%と炭素原子8～15個および(又は)21～24個の单量体脂

シル基との間で当量関係を保つべく初期反応混合物に導入される量を調べるために簡単な方法を用いることができる。通常、ヘキサメチレンジアミン減量が生じても、それは實に穏やかであり、そしてこのことが本発明に従つた方法の利点の一つとなつてゐる。この反応体を、「 $r_1$ および $r_2$ 」の比が1より大きく且つ $r_1$ までの範囲となる量で用いることとが適しているとわかつた。使用ジアミンの総量に対する重量%として表わされるヘキサメチレンジアミン減量は通常1%未満であり、0.3%以下程度に低い値となることもある。

「短鎖酸」が、アジピン酸単独か或は、該酸と他の、飽和脂環式若しくは芳香族タイプ短鎖ジカルボン酸少くとも1種との混合物を意味することは明らかである。更に詳述するに、本発明の範囲内に入りうる脂環式および(又は)芳香族ジカルボン酸は、炭素原子が多くとも12個の化合物であり、この種の適当なジ酸として1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸およびテレフタル酸を挙げることができる。用いうる短鎖ジ酸

肪酸20～0重量%の配合物を重合させることによりて取得される。單量体脂肪酸は、飽和若しくは不飽和の直鎖ないし枝分れ脂肪族モノ酸を意味するものとする。

直鎖ないし枝分れ飽和單量体脂肪酸としてカブリル酸、ペラルゴン酸、カブリシン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸およびイソバルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸並びにリグノセリン酸を挙げることができる。

エチレン不飽和を含む直鎖ないし枝分れ單量体脂肪酸として3-オクテン酸、11-ドデカン酸、オレイン酸、ラウロレン酸、ミリストオレイン酸、バルミトレイン酸、ガドレイン酸、セトレン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコサテトラエン酸およびショールムーグリシン酸を挙げることができる。アセチレン性不飽和を含むいくつかの酸も亦重合体酸をもたらすが、しかしそれらは有利な量では天然産出せず、結果としてその経済的利益は非常に低い。

ふさわしければ過酸化物又はルイス酸の如き触

媒を存在させた熱重合による重合体脂肪酸が、例えば、慣用の減圧蒸留又は溶剤抽出方法によつて分別しうる。それら酸は、不飽和度を低めるため斯くしてまた減色するため水素化することもできる。

本発明に好ましく用いられる二量体酸は、二官能価酸部分が94重量%を上回り、一官能価酸部分が1重量%未満(好ましくは0.5重量%以下)であり、官能価3以上の酸部分が5重量%未満(好ましくは3重量%以下)である分別化重合体脂肪酸である。

より好ましく用いられる二量体酸は、更に水素化に付された重合体脂肪酸の分別(上記種々の部分をもたらす)により得られる種である。

特に適する二量体酸は、炭素原子18個を含む单量体脂肪酸の接触重合を給源とする水素化組成物の分別により得られる種である。かかる情況において、入手の容易さとかなりの易重合性ゆえに、單独又は2種混合好ましくは3種混合形のオレイン酸、リノール酸およびリノレン酸が、重合体脂肪

適當な強酸として、例えば次のものを挙げることができる:

亜硫酸、硫酸、次亜りん酸、亜りん酸、オルトリん酸又はピロりん酸; の如き無機オキシ酸並びに、

式 $R_1-SO_3H$ (I)の有機スルホン酸(ここで $R_1$ は炭素原子1~6個の直鎖若しくは枝分れアルキル基、炭素原子1~3個のアルキル基1~3個で随意置換されるフェニル基、ベンゼン環が炭素原子1~3個のアルキル基1~3個で随意置換され且つアルキル部分が炭素原子1~3個であるフェニルアルキル基又は、炭素原子1~3個のアルキル基1~4個で随意置換されるナフチル基を意味する)、

式 $R_2-P(O)(OH)_2$ (II)の有機ホスホン酸(ここで $R_2$ は、 $R_1$ に関し既述したと同じ定義をもつアルキル基、フェニル基又はフェニルアルキル基を意味する)、

式 $R_3R_4-P(O)(OH)$ (III)の有機ホスフィン酸(ここで $R_3$ および $R_4$ は同じか又は別異にし

酸の製造に特に好ましい出発物質である。

触媒として用いられる強い有機ないし無機オキシ酸( $\alpha$ )に関しては、既述の如く酸基の少くとも一つが、25℃の水中4を越えないイオン化恒数 $pK_a$ を示す含酸素モノ若しくはポリ酸が用いられる。

て各々、炭素原子1~3個の直鎖アルキル基並びに、 $R_1$ に関し既述したと同じ定義をもつフェニル基又はフェニルアルキル基を意味する)、および

式 $R_5H-P(O)(OH)(IV)$ の有機亜ホスホン酸(ここで $R_5$ は炭素原子1~4個(枝分れ部分は除外)の直鎖若しくは枝分れアルキル基並びに $R_1$ に関し既述したと同じ定義をもつフェニル基又はフェニルアルキル基を意味する)。

強酸( $\alpha$ )として、りん誘導酸特に次亜りん酸、亜りん酸、オルトリん酸、ピロりん酸、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、ジベンジルホスフィン酸、メチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸又はベンジル亜ホスホン酸を用いることが好ましい。

酸塩( $\beta$ )が関係するとき、通常、無機ないし有機オキシ酸( $\alpha$ )より誘導されるアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属塩が用いられる。

反応混合物に完全溶解しうる塩は好ましくは塩(β)として用いられる。かかる好ましい塩(β)としては、上記無機若しくは有機オキシ酸(α)という特に適したタイプから誘導されるナトリウムないしカリウム塩が挙げられる。特に適する塩(β)は、先に列挙した好ましいりん誘導体を源とするナトリウムないしカリウム塩である。

最終コボリアミドに対する重量%として表わされる強酸(α)若しくは塩(β)の割合は通常0.01~1%好ましくは0.01~0.5%である。強酸(α)又はその塩(β)特にこの種のりん誘導化合物は、重縮合反応時の接触効果に加え、光による減成に対し或る程度の保護を最終コボリアミドに与えるという利点を有する。

本発明に依る方法の良好な操作を確実にすべきなら、特に、用いられる各成分の対応割合ができるだけ完全に考察するよう取計られる。本発明の好ましい具体化に従い、工程(a)において、短鎖ジ酸をヘキサメチレンジアミンとの塩形状(変形II)で用いる。短鎖酸のヘキサメチレンジアミン塩の

在させる]方法の工程(a)の実施に関しては、反応混合物に当初存在する水の量を、好ましくは5~45%更に好ましくは9~40%範囲に設定し、そして11~3 MPaの自生圧下205~230℃範囲の設定温度で且つ、該設定温度により左右される期間[例えば20分(温度が230℃に設定されるとき)~2時間(温度が205℃に設定されるとき)]反応体同士を反応させることが好ましい。

上記の如き好ましい態様で実施される工程(a)に続く工程(b)の実施に関しては、下記工程を組み合わせることにより、操作が好適に遂行される:二量体酸の全てを例えば10分~2時間のあいだ漸次導入するが、その際下記点を考慮する:反応混合物の温度を、予備重合温度に等しくなるよう保ち、また圧力は予備重合圧力に等しくなるよう保つか或は、それより5~40%高い値に上げ、

所望なら、蒸留で水を除去することにより、二量体酸の添加終了時確実に0.930~1範囲の値に

製造における化学量論量並びに、遊離ヘキサメチレンジアミンと二量体酸との化学量論量ないし意図せる、化学量論量からの超過を確実にすべく、使用時、濃度が正確に知られている反応体の量を精密測定することによつて、作業が実施されうる。短鎖酸の塩の化学量論量は、適当な溶剤で塩を稀釈して製せられる検体溶液のpHを調べることによりモニターすることができる。また、粘度の調節により、プレポリマー中の遊離アミノ基と二量体酸とのアミド化反応における化学量論量ないし意図せる、化学量論量からの超過をモニターすることができる。而して、この粘度は、工程(b)において重縮合混合物の機械攪拌の抵抗トルクを現場測定することにより有利に査定しうる。

本発明に依る方法を実施するために、ヘキサメチレンジアミンを固体形状、溶融形状又は水溶液形状で用いることができる。短鎖酸とヘキサメチレンジアミンの塩も亦、固体形状、溶融形状又は水溶液形状で用いることができる。

本発明による好ましい[工程(a)の初めに水を存

なるようにする。

上記二量体酸の添加が終了したとき、ふさわしければ、上記圧力下温度を上げて例えば10分~1時間反応混合物の攪拌を続け、所望なら、同期間、温度を、二量体酸の添加時に使用せる温度に高めて205~240℃範囲に設定し次いで、下記操作を実施した:

圧力を、例えば10分~2時間にわたる期間、二量体酸の添加時使用せる値から大気圧の値へと漸次低め、

同期間、反応混合物の温度を、二量体酸の添加時使用せる温度か或はこの添加直後の過熱期(該期がもしあれば)後到達する温度のいずれよりも高い値に高め、ひとたび高められたならこの温度を205℃より高く280℃までの範囲に設定し、また、同期間、確実に水の蒸留を安定化し、次いで、例えば5分~1時間にわたる期間、 $600 \times 10^2$  Pa以下の減圧を漸次確立させ、その後重縮合を終端させる。そのあいだ、混合物は、205℃より高く280℃までの範囲に設定した

上記温度で例えば10分～1時間攪拌し続け、同時に水を蒸留し続ける。

コポリアミドを本発明に従つて製造するのに、反応混合物に1種若しくは2種以上の添加剤特に、酸化、紫外線、光ないし熱による減成に備えた安定剤又は抑制剤、或は潤滑剤、着色剤、核剤、消泡剤および無機充填剤を不都合なく加えることが可能である。

工程(a)の反応混合物が当初、45%より多い水の量を含む場合、工程(a)を開始する前の最初の段階で、例えば、大気圧か或は、いかなる態様でもアミド化反応を生じさせない減圧低温条件下で水を蒸留させることにより、反応混合物の濃縮操作を実施して、工程(a)の初めに存在する水の量が45%を越えない値にまで低下するようとする。

本発明に従つた方法は、その高融点ゆえの良好な耐熱性ないし機械的強度と改善された可焼性とを併せもつ均質コポリアミドの取得を可能にする。完全に均質であるゆえに、該コポリアミドは、高められた透明性を有し、通常の射出成形、押出又

#### コポリアミド中の末端基測定

单一試験試料に関する末端基2種を一回の酸滴定で見積ることは下記方法によつて可能である：ボリアミドを、トリフルオルエタノールとクロロホルムとの混合物に周囲温度で攪拌下溶解する。溶解後、テトラブチルアンモニウム水酸化物の0.05N水性アルコール溶液を加え、最終的に、室温流れ下0.05N塩酸の標準化溶液を用いて電位差滴定を行なう。二つのボテンシヤルステップを示す電位差曲線の使用により、2種の末端基を測定することができる。

#### 機械的引張性質の測定

これら性質を、仏國規格NF T 51034に従い(引速度を10mm/minとするインストロン型張力計中)相対湿度(RH)0で状態調節した検体に關し25°Cで測定した。この測定前相対湿度0への状態調節は、検体をデシケーター中のシリカゲル上に置き、0.66~1.33×10<sup>2</sup>Pa、周囲温度で24時間乾燥することによつて達成される。

は紡糸方法に用いられて、一様性の高い部材、フィルム若しくは織維の如き製品を形成しうる。

下記例は、本発明の実施態様を非制限的に例示する。

これらの例でいくつかの対照テストを行ない種々の特性値を比較する。かかる対照テストおよび比較測定を行なう作業方法および(又は)規格を以下に示す。

#### 微小熱量分析：

重合体を、溶融吸熱量E<sub>m</sub>および晶出発熱量E<sub>c</sub>の如き特性値で特徴づける。

これらの測定は、10°C/minの上下両方の温度変化に付した検体を用いて実施される。このようにして、微小熱量示差曲線を求めるとき、融点(T<sub>m</sub>)と冷却時の結晶点(T<sub>c</sub>)を観察することができる。

#### 溶融粘度：

これは、変動剪断勾配(下記例に記載)下260°C Davenport式レオメーターにより測定される。その結果をボイズで表わす。

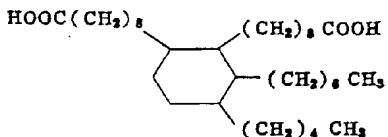
#### 振り弾性率

これは、ISO規格R 537に従い周波数1ヘルツ程度の自動振り振子を用い、いくつかの温度(-20°C、0°C、+20°C、+40°C、+60°C)で測定される。検体を相対湿度0に状態調節する。結果はMPaで表わす。

#### ヘキサメチレンジアミン減量測定

工程(b)の終りに、収集された全水性留出物のアリコート部分に關し定量的評価を行なう。0.1N塩酸の標準溶液を用いて電位差滴定を実施する。ヘキサメチレンジアミン減量は、使用ジアミンの総量(遊離ジアミン+短鎖酸塩の成分として存在する全てのジアミン)に対する重量%として表わす。

下記例中、使用二量体酸に言及するとき、その使用化合物は、二官能価酸部分が9.5重量を上回るもので、Unichema Chemieより商品名Pripol 1010として市販されている。この二官能価酸部分は、炭素原子3~6個を含む異性体混合物よりなり、その主な種は式



の飽和化合物である。

一官能価酸部分（その重量割合については後に詳述）は実質上オレイン酸である。官能価が2より大きな酸部分（この重量割合についても後述）に関して云えば、これは、炭素原子54個の異性体三量体混合物よりなる。二量体酸の平均分子量は571程度である。

#### 例 1

機械攪拌、加熱系および、減圧ないし過圧での作業を可能に備えた7.5Lステンレス鋼製オートクレーブを用いた。また、このオートクレーブへの液状反応体導入を可能にする装置と水の除去を許容する装置をプラントに含ませた。

#### 工程(a)

下記装入材料を周囲温度で装置内に導入した：

体含量0.03重量%、三量体含量3重量%の脂肪酸二量体（Unichema Chemieより商品名Pripel 1010として市販されている）1.140g（1.996モル）を攪拌混合物に1時間10分にわたって一様に導入した。この二量体酸の添加期間、二量体酸添加終了時に集められる水の量が1320gとなる如き速度条件で水の蒸留を行なつた。

二量体酸の添加終了時、残留水は234.9gとなり、 $r_1$ 比は0.937の値となつた。

1.8 MPaの圧力下230℃の温度になるよう水の蒸留を低度で30分間続行した。

次いで、オートクレーブの圧力を90分間にわたり漸次解放して大気圧とし、同じ期間温度を漸次260℃に上げた。そのあいだ、水が一様に蒸留するようにした。

次いで、 $120 \times 10^2$  Paの圧力を30分間にわたり漸次確立させ、その間混合物を260℃に保つた。また、 $120 \times 10^2$  Pa、260℃で20分間混合物を攪拌し続け且つ水を一様に蒸留し続け

乾燥固体形状をなす、等モル割合での  
アジピン酸のヘキサメチレンジアミン塩 208.67g  
(7.955モル)、

脱イオン水 1048g、

ヘキサメチレンジアミン3.25重量%を  
含む水溶液 74.65g  
〔純粋ヘキサメチレンジアミン 24.26g (2.088モル)  
十溶液の水 503g〕、

次亜りん酸5.0重量%を含む  
水溶液 6g  
(すなわち含水量 3g)、

シリコーン消泡剤(ロース-ブーラン・  
スペシアリテ・シマークより商品名  
Rhodorsil S1 454で市販され  
ている) 0.2g。

上記装入材料によるとき、反応混合物に当初存在する水の量は155.49gであり、それは、該水十反応体の総量に対し40重量%を占める。

攪拌を開始し、 $7 \times 10^5$  Paに加圧して窒素掃気を5回行なつたのち圧力を解放した。この攪拌混合物の温度を1時間にわたり漸次210℃に上げ（自生圧力1.8 MPa）、これらの条件下で反応体を1時間反応させた。

#### 工程(b)

上記の温度および圧力条件を保ちながら、単量

ることにより、重合を完遂させた。

工程(b)の終了時に測定したヘキサメチレンジアミン減量は0.29%であつた。

攪拌を停止したのちオートクレーブ中に $5 \times 10^5$  Paの窒素圧力を確立し、ポリマーを抜き取つた。オートクレーブからロッド形状で押出されたポリマーを、冷水浴に通すことにより冷却し、次いで粗碎し、乾燥した。

得られたポリマーは完全に透明で、それゆえにまた均質であつた。それは、乾燥グラニユールで測定したとき下記特性値を有した：

融点( $T_m$ )： 240℃

冷却時の結晶点( $T_c$ )： 186℃

末端基含量：

COOH 85.62 ミリ当量/kg

NH<sub>2</sub> 4.92 ミリ当量/kg

溶融粘度(剪断勾配 $r = 10 \text{ s}^{-1}$  下 260℃)  
11000ボイズ

機械的引張性質：

破断強さ： 64.3 MPa

破断点伸び： 260%

引張弾性率： 760 MPa

熱機械的挾り弾性：

下記温度での挾り弾性率：

- 20°C :	690 MPa
0°C :	660 MPa
+ 20°C :	580 MPa
+ 40°C :	520 MPa
+ 60°C :	150 MPa

#### 比較例 A

この例では、反応混合物に当初存在する水の量（該水と反応体との総量に対する重量%）が45%より高いとき、得られるポリマーが不透明且つ不均質であることを示す。

作業は、例1に示した7.5lのステンレス鋼製オートクレープで実施した。

#### 工程(a)

装入材料：

乾燥固体形状をなす、アジピン酸の ヘキサメチレンジアミン塩	2,086.7g (7.955モル)、
脱イオン水	1,825.4g、

で測定したとき下記特性値を有した：

融点(Tm) : 248°C、

冷却時の結晶点(Tc) : 188°C、

末端基含量：

COOH :	3.27ミリ当量/kg、
NH2 :	2.55ミリ当量/kg。

#### 比較例 B

この例では、 $r_1$ 比が二量体酸の添加終了時0.915未満であるとき、得られるポリマーが不透明且つ不均質であることを示す。

作業は、例1に示した7.5lのステンレス鋼製オートクレープで実施した。

#### 工程(b)

装入材料：

乾燥固体形状をなす、アジピン酸の ヘキサメチレンジアミン塩	2,086.7g (7.955モル)、
脱イオン水	1,048g、
ヘキサメチレンジアミン3.25重量 %を含む水溶液 〔ヘキサメチレンジアミン 242.6g (2.088モル) + 溶液の水、 503.9g〕、	746.5g

ヘキサメチレンジアミン3.25重量

%を含む水溶液  
〔ヘキサメチレンジアミン 242.6g (2.088モル)  
+ 溶液の水、 503.9g〕、

次亜りん酸5.0重量%を含む水溶液  
〔すなわち溶液の水 58g  
3g〕、

例1のシリコーン消泡剤 0.2g。

上記装入材料によるとき、反応混合物に当初存在する水の量は2.332.38であり、それは、該水+反応体の総量に対し5.0重量%を占める。

作業手順は例1に記載したと同じであつた。

#### 工程(b)

装入材料：

二量体酸 1,140g (1.996モル)。

作業手順は例1に示したと同じであつたが、次の点のみ異なつた：

すなわち、二量体酸の添加終了時蒸留によつて水2,091gを収集し、残留水は2,413gであつた。この場合、 $r_1$ 比は0.935である。

確立された減圧は400×10<sup>3</sup>Paであつた。

得られたポリマーは不透明であり、それゆえにまた不均質であつた。それは、乾燥グラニュール

次亜りん酸5.0重量%を含む水溶液  
〔すなわち含水量 6g  
3g〕、

例1のシリコーン消泡剤 0.2g。

上記装入材料によるとき、反応混合物に当初存在する水の量は1.554.9gであり、それは、該水+反応体の総量に対し4.0重量%を占める。

作業手順は例1に記載したと同じであつた。

#### 工程(b)

装入材料：

二量体酸 1,140g (1.996モル)。

作業手順は例1に示したと同じであつたが、次の点のみ異なつた：

すなわち、二量体酸の添加終了時蒸留によつて水1,170gを収集し、残留水は3,84.9gであつた。この場合、 $r_1$ 比は0.906である。

確立された減圧は500×10<sup>3</sup>Paであつた。

得られたポリマーは不透明であり、それゆえにまた不均質であつた。それは、乾燥グラニュールで測定したとき下記特性値を有した：

融点(Tm) : 245°C、

冷却時の結晶点(Tc) : 189°C。

## 例 2

例 1 に記述した如く設備した 7.5 l のステンレス鋼製オートクレーブで作業を行なつた。

## 工程(a)

## 投入材料 :

乾燥固体形状をなす、等モル割合でのアジビン酸のヘキサメチレンジアミン塩 208.678 g (7.955モル)、

脱イオン水 104.8 g、

ヘキサメチレンジアミン 3.25 重量% を含む水溶液 74.658 g  
(純粋ヘキサメチレンジアミン 24.26 g (20.88モル)  
十水 50.38 g)、

次亜りん酸 5.0 重量% を含む水溶液 6 g  
(すなわち含水量 3 g)、

シリコーン消泡剤 (ロースヌーブーラン・スペシャリテ・シマークより商品名 Rhodorsil SI 454 で市販されている) 0.2 g。

上記投入材料によるとき、反応混合物に当初存在する水の量は 204.85 g であり、それは、該水十反応体の総量に対し 9.65 重量% を占める。

攪拌を開始し、 $7 \times 10^5$  Pa に加圧して窒素掃気を 5 回行なつたのち圧力を解放した。この攪拌混合物の温度を 1 時間にわたり漸次 210 °C に上

40 分間混合物を攪拌し続け且つ水を一様に蒸留し続けることにより、重結合を完遂させた。

工程(b)の終了時に測定したヘキサメチレンジアミン減量は 0.15 % であつた。

攪拌を停止したのち、オートクレーブ中に  $5 \times 10^5$  Pa の密閉圧力を確立し、ポリマーを抜き取つた。オートクレーブからロッド形状で押出されたポリマーを、冷水浴に通すことにより冷却し、次いで粗砕し、乾燥した。

得られたポリマーは完全に透明で、それゆえにまた均質であつた。それは、乾燥グラニユールで測定したとき下記特性値を有した：

融点 (Tm) : 242 °C

冷却時の結晶点 (Tc) : 194 °C

## 末端基含量 :

COOH 60.16 ミリ当量/kg

NH2 19.78 ミリ当量/kg

溶融粘度 (剪断勾配  $r = 10 \text{ s}^{-1}$  下 260 °C )  
2.6000 ポイズ

げ (自生圧力 14 MPa)、これらの条件下で反応体を 30 分間反応させた。

## 工程(b)

上記の温度および圧力条件を保ちながら、单量体含量 0.03 重量%、三量体含量 3 重量% の脂肪酸二量体 (Unichema Chemie より商品名 Pripol 1010 として市販されている) 87.2 g (15.27 モル) を攪拌混合物に 40 分間にわたり一様に導入した。この二量体酸の添加期間、水の蒸留を一切行わなかつたところ、自生圧は 17 MPa に上昇した。

二量体酸の添加終了時、残留水は 204.85 g となり、 $r_1$  比は 0.932 の値となつた。

次いで、オートクレーブの圧力を 1 時間 40 分にわたり漸次解放して大気圧とし、同じ期間温度を漸次 260 °C に上げ、それと同時に、水を留去させた。

次いで、 $500 \times 10^3$  Pa の圧力を 30 分間にわたり漸次確立させ、その間混合物を 260 °C に保つた。また、 $120 \times 10^3$  Pa、260 °C で

## 引張機械的性質 :

破断強さ : 72 MPa

破断点伸び : 350%

引張弾性率 : 630 MPa

## 熱機械的挙り弹性 :

## 下記温度での挙り弹性率 :

-20 °C : 720 MPa

0 °C : 700 MPa

+20 °C : 580 MPa

+40 °C : 320 MPa

+60 °C : 160 MPa

代理人の氏名 倉内基弘

同 風間弘志

